

Soxhlet 장치를 이용한 금속 핵연료의 침출 부식 연구

A Study on the Corrosion Rate for Metal Nuclear Fuel by the Soxhlet

오석진, 이영란, 이돈배, 박종만, 김기환, 이운상, 박희대, 김창규
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

하나로에 사용할 후보 핵연료 재료의 조사 안정성을 비교하기 위하여 U-Mo 합금에 희토류 산화물을 첨가한 시편을 속스렛 장치로 침출시켜 부식 변화를 관찰하였다. 시편중 매트릭스의 하나인 몰리브덴을 기준 원소로하여 상호 비교한 결과 희토류 원소가 첨가됨에 따라 합금의 침출 부식률이 감소하였으며, 첨가된 희토류 원소의 종류에 따라 약간의 차이를 나타내었다.

Abstract

In order to compare in-pile performance of nuclear fuel candidates for HANARO, corrosion test with the Soxhlet apparatus for rare-earth-oxide added U-Mo alloy fuels has been carried out by measuring a leaching rate. It appeared from the result that the leaching rate of the U-Mo fuel specimen became decreased as a rare-earth-oxide added, and there was a little difference in the leaching rate depending on the kind of the rare-earth-oxide

1. 서론

원자력 연구소에서 보유하고 있는 다목적 연구용 원자로인 하나로의 우라늄 고밀도 후보 핵연료로 Al 기지에 원심분무 U-Mo 분말 입자가 분산된 봉상 핵연료를 개발하고 제조하였다. 그러나 지금까지 핵연료 재료의 직접적인 내부식성 실험에 대한 연구는 많이 진행되지 않았다.

본 실험에서는 이러한 후보 핵연료 재료의 조사 안정성을 분석하기 위하여 핵연료 심재 온도 약 70°C 정도에서 사용되는 조건에서와 같이 원심 분무법으로 제조된 U-Mo 합금에 희토류 산화물을 첨가하여 압출한 후 핵연료 시편의 부식 침출 속도

특성을 상호 비교하기 위하여 국내에서 제작한 Soxhlet 장치를 이용하여 1,3,5,10일간 부식 침출 속도 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법

시편의 침출 부식 특성을 비교하기 위하여 국내 M-Tops사 Soxhlet 장치를 이용하여 침출 부식 실험을 1, 3, 5, 10일간 실시하였다. 사용한 시편은 한국원자력연구소 연구로용 개량 핵연료 분야에서 제조한 원심분무 분말을 Al matrix에 U-7Mo 과 희토류 산화물을 첨가하여 압출한 봉을 절단하여 사용하였다. 실험에 사용한 시편들의 무게와 표면적 및 조성을 Table 1에 나타내었다. 침출 부식 실험 용액으로는 Millipore 3차 증류장치를 통과한 $18\Omega/\text{cm}$ 이상의 증류수 250ml를 사용하였다. 이때 시편과 접한 물의 온도는 약 70°C 를 유지하였다.

침출 부식 실험은 1, 3, 5, 10 일이 경과한 후 각각 10ml 씩 용액을 채취하였으며, 시료 용액 중의 원소가 시료 용기 벽에 흡착하는 것을 방지하기 위하여 진한 질산 $10\mu\text{l}$ 를 첨가하였다. Pyrex 유리 재질의 Soxhlet 장치로부터 침출되는 pyrex matrix의 성분을 알기 위하여 시편 없이 동일한 조건으로 실험하여 이 값들을 시편의 침출 부식 성분으로 보정 하였다. 또한 증류수로 Soxhlet 장치를 세척하여 시편으로부터 떨어져 나온 입자를 제거한 후, 용기 벽에 흡착된 원소들을 탈착시키기 위하여 0.1M 질산용액 20ml로 3시간동안 세척하였다.

실험 과정에서 채취한 용액중의 원소들을 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)로 분석하였으며, 실험 전후 시편의 표면 상태를 SEM(Scanning Electron Microscope)과 EDX(Electron Dispersive X-ray)로 관찰하였다.

Table 1. Composition, Weight and surface area of specimens

Specimen	Surface area(cm^2)	Weight(g)	Composition Weight(g)						Balance O_2
			U	Mo	Al	Dy	Er	Gd	
U-7Mo	5.56	6.9675	66.2253	4.9847	28.79				
U-7Mo-Al	U:0.47 Al:3.63	U:2.6667 Al:2.8235	32.16632	2.42112	65.4136				
U-7Mo -Dy $_2\text{O}_3$	6.210	7.654	62.91404	4.735465	27.3505	4.35657			0.6434
U-7Mo -Er $_2\text{O}_3$	6.050	7.676	62.91404	4.735465	27.3505		4.3726		0.6274
U-7Mo -Gd $_2\text{O}_3$	5.890	7.541	62.91404	4.735465	27.3505			4.3379	0.6621

3. 결과 및 고찰

10일간 침출 부식 시험 후 시편의 무게 변화를 측정한 결과 Table 2에 나타낸바와 같이 무게 증가 및 치수 변화가 일어났다. U-7Mo 시편의 커다란 무게 증가는 침출 부식 시험 중 시편으로부터 수용액 중에서 우라늄 금속 표면이 산화되어 다른 성분의 시편보다 많은 양의 변화가 있었다. 그러나 대부분 표면이 Al 피복재로 피복되어 있는 U-7Mo-Al 시편에서는 수용액 중 우라늄 입자가 관찰되지 않았으며 무게 변화가 거의 없었는데 이는 우라늄 용해가 다른 시편에 비하여 표면적 노출이 매우 적기 때문에 우라늄 산화 침출 부식량이 작은 것으로 생각된다.

또한 1, 3, 5, 10 일 동안 침출 부식 시험한 후 채취한 시료용액을 분석한 결과는 pyrex matrix로부터 보정한 침출 부식된 성분들의 함량과 우라늄의 침출 부식 속도를 Table 3에 나타내었다. 용액 중 우라늄의 침출 부식 속도는 다음 식으로 계산하였다.

$$R = C \cdot V / MAF$$

R : Dissolution rate of U(g/cm²/day)

C : Conc. of U in water

V : Volume of water

M : Mass of test specimen

A : Specific area(cm²/g)

F : Conc. of U in test specimen

Table 2. The Specimens of Weight and Measurement Increment

	before corrosion		after corrosion		increment	
	weight	length	weight	length	weight	length
U-7Mo	6.9675	15.4818	6.9685	15.4648	0.001	-0.10981
U-7G	7.5411	15.1478	7.5425	15.14	0.0014	-0.05149
U-7D	7.6544	15.1758	7.6575	15.16	0.0031	-0.10411
U-7E	7.6761	15.2798	7.679	15.2726	0.0918	-0.04712
U-7Al	4.9338	15.5302	4.9405	15.5266	0.0067	-0.02318

Table 3. The amount of components released rate from specimens for 1, 3, 5, and 10 days.

Normalized Elemental Leach Rate	(x E-06 g/cm ² -day)					
	Al	Mo	Gd	Dy	Er	U
U-7Mo-1	2.06	8.56				0.70
U-7Mo-3	0.24	12.79				1.33
U-7Mo-5	0.78	11.01				1.04
U-7Mo-10	0.00	13.01				0.23
U-7Mo-Al-1	0.93	15.15				0.00
U-7Mo-Al-3	0.20	19.27				0.00
U-7Mo-Al-5	0.00	6.20				0.00
U-7Mo-Al-10	0.11	13.29				0.01
U-7Mo-Dy-1	1.13	1.96		0.06		0.01
U-7Mo-Dy-3	0.00	3.23		0.00		0.05
U-7Mo-Dy-5	0.00	2.66		0.00		0.03
U-7Mo-Dy-10	0.00	2.55		0.00		0.04
U-7Mo-Er-1	0.00	2.30			0.02	0.03
U-7Mo-Er-3	0.00	3.38			0.00	0.03
U-7Mo-Er-5	0.00	2.72			0.00	0.03
U-7Mo-Er-10	1.45	2.96			0.01	0.08
U-7Mo-Gd-1	3.14	8.80	0.05			2.07
U-7Mo-Gd-3	0.00	5.10	0.00			0.35
U-7Mo-Gd-5	0.00	4.26	0.00			0.19
U-7Mo-Gd-10	0.76	5.04	0.00			0.09

4. 결론

실험에 사용한 U-Mo 핵연료 재료내에 존재하는 몰리브덴은 우라늄, 알루미늄, 희토류의 산화물보다 쉽게 침출 부식 되었다. 몰리브덴의 normalized leach rate는 $2 \sim 20 \times 10^{-6}$ g/cm²/day로서, 우라늄의 값보다 10-100배 큰 값으로 나타났다. 그러나 U-Mo 합금내에 희토류 원소가 첨가되었을 경우 침출 부식률이 감소하였으며, 첨가된 희토류중 Gd보다는 Er, Dy의 감소 효과가 더 컸다. 희토류 산화물 사이의 침출 부식률은 큰 차이를 나타내지 않았다.

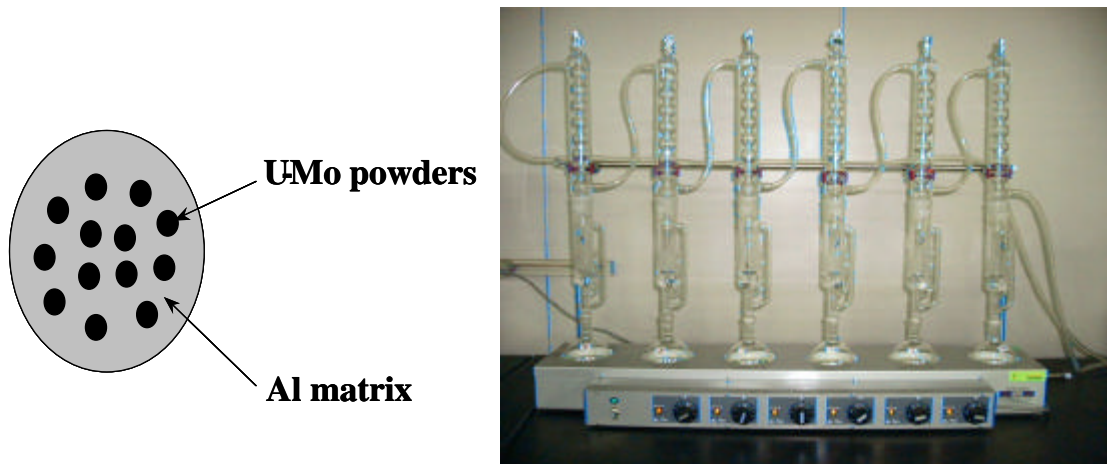


Fig. 1. Atomized U-Mo dispersion powders of Al matrix and experimental equipment.

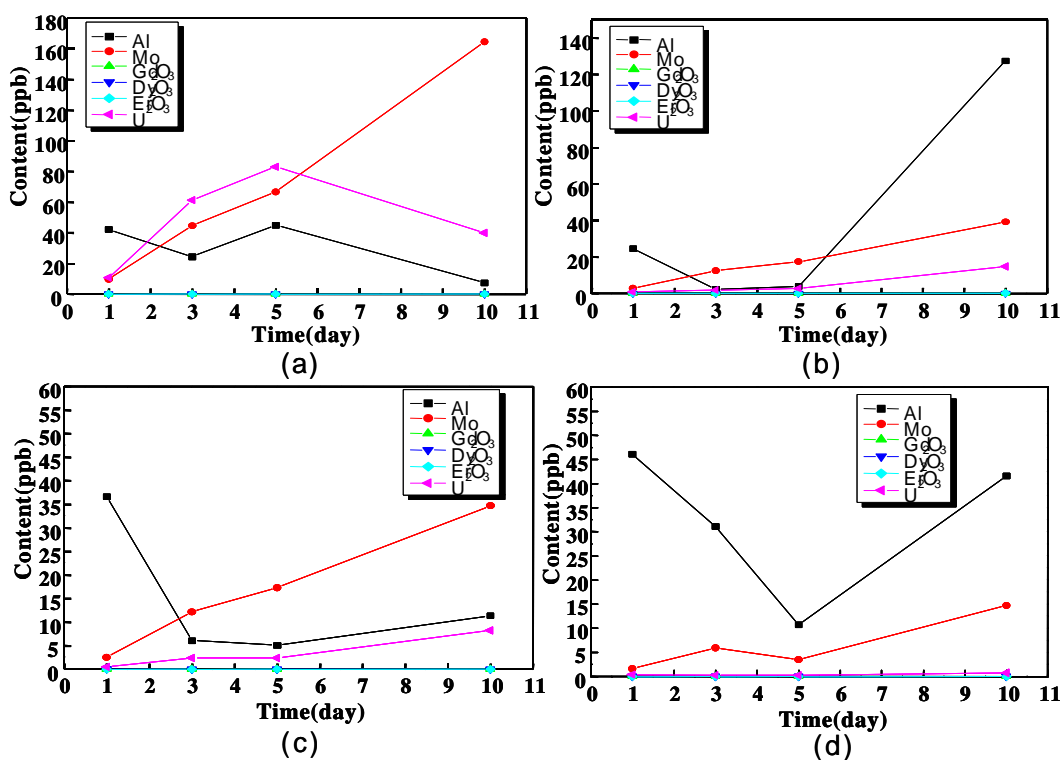


Fig. 2. Quantitative analysis of leached solutions about
 a) U-7Mo, b) U-7Mo-Gd₂O₃
 c) U07Mo-Dy₂O₃, d) U-7Mo-Al

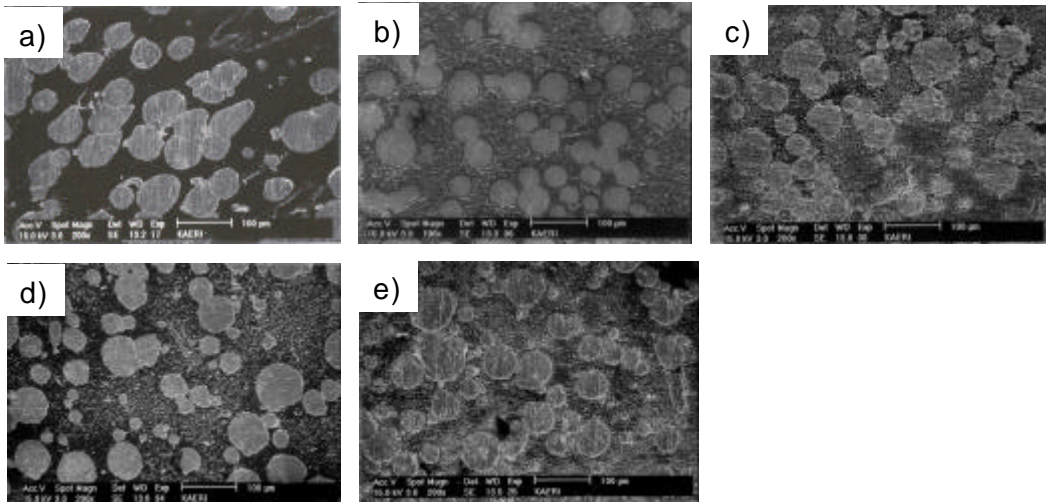


Fig. 3. SEM image of corrosion specimen for 10days
 a) U-7Mo, b) U-7Mo-Al, c) U-7Mo-Dy₂O₃,
 d) U-7Mo-Er₂O₃, e)U-7Mo-Gd₂O₃

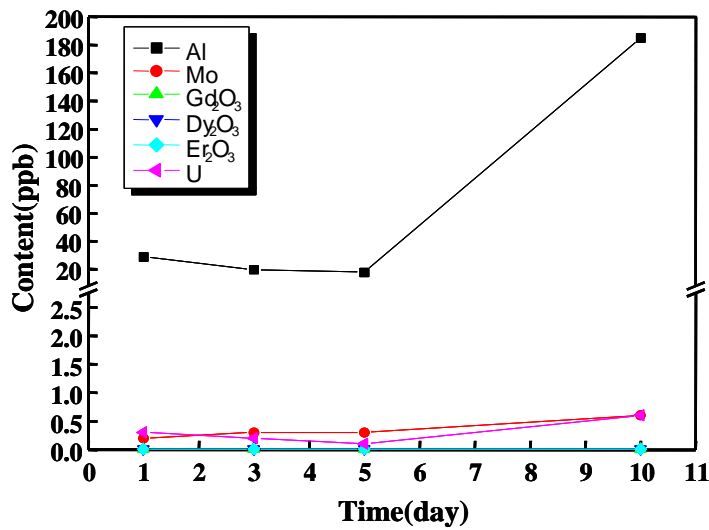


Fig. 4. Compensation for analyzing solution

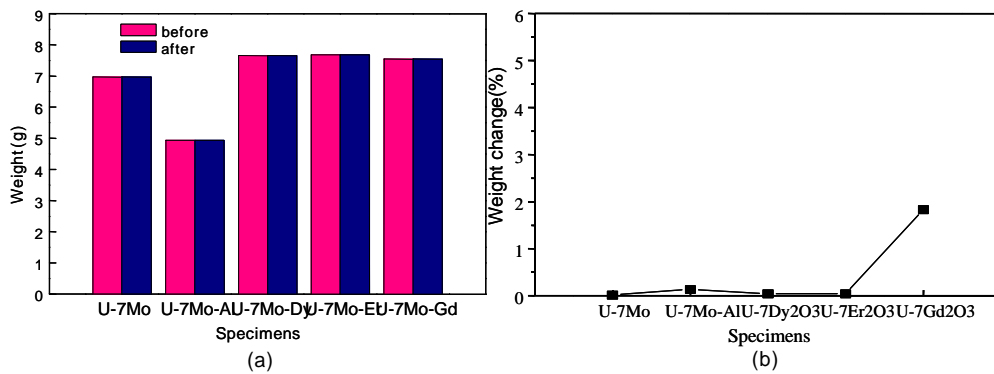


Fig. 5. Weight change of corrosion specimen for 10days.